

§28. Реальные газы. Газ Ван-дер-Ваальса

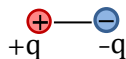
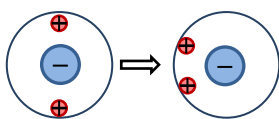
До настоящего момента описывая системы с большим числом частиц, мы не выходили за рамки модели идеального газа. Вспомним, идеальный газ – газ, состоящий из точечных материальных частиц с конечной массой, между которыми отсутствуют силы, действующие на расстоянии, и которые взаимодействуют друг с другом только в момент соударения. Простота модели делает её удобной для ознакомления с методами изучения систем многих частиц и соответствующими понятиями. Однако реальные вещества (системы) отличаются от неё как количественно, так и качественно.

Экспериментальные исследования газов, проведённые в широком диапазоне давлений, показали, что произведение PV не является постоянным при $T = const$, как это должно быть по уравнению идеального газа: $PV = \nu RT$. Произведение PV изменяется с давлением, оставаясь постоянным только при малых давлениях газа. Качественное же отличие реальных газов от идеальной модели заключается в том, что они могут быть переведены в другое агрегатное состояние – жидкое или твёрдое. Таким образом, уравнение Менделеева-Клапейрона описывает состояние реального газа лишь в ограниченном диапазоне его параметров.

Отступления от законов идеальных газов связаны с тем, что между частицами реальных газов всё же действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимались.

При сравнительно больших расстояниях ($r > r_0$) между молекулами действуют силы притяжения, называемые *силами Ван-дер-Ваальса*.

Эти силы возникают вследствие того, что при небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестаёт быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь. *Электрический диполь* – система из двух точечных зарядов, одинаковых по величине и противоположных по знаку, расположенных на близком расстоянии друг от друга.

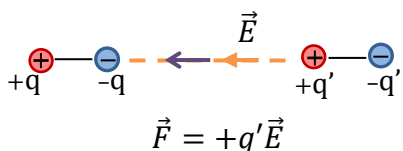


положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестаёт быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь. *Электрический*

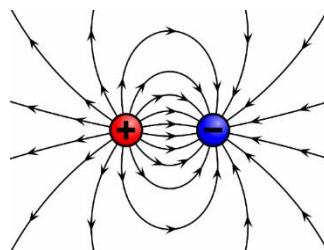
Диполь создаёт в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов: $\vec{E} = \vec{E}_+ + \vec{E}_-$,

$$|\vec{E}_+| = \frac{kq}{r_+^2}, \quad |\vec{E}_-| = \frac{kq}{r_-^2}$$

Понятно, что напряжённость этого поля не равна нулю, поскольку



расстояния до зарядов диполя от точек пространства различны и, следовательно, поля

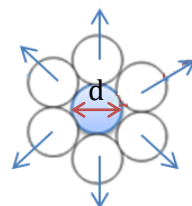


противоположных зарядов диполя не компенсируют друг друга.

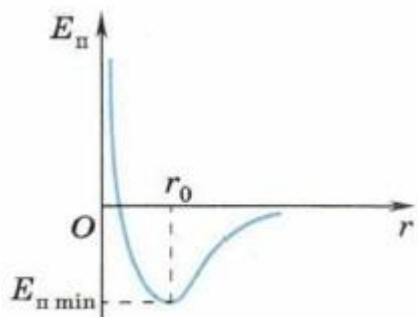
Под влиянием этого поля другая молекула вещества тоже перестаёт быть электронейтральной и превращается в диполь. Заряды второго диполя $+q'$ и $-q'$ оказываются помещены в электрическое поле, созданное первым диполем, а значит на них действует электрическая сила $\vec{F} = q'\vec{E}$. Положительный заряд одного диполя начинает притягиваться к отрицательному заряду другого диполя.

Существуют вещества, молекулы которых находятся в виде диполей постоянно, – вещества, состоящие из полярных молекул: H_2O – вода, NH_3 – аммиак. При приближении к друг другу такие молекулы стараются развернуться так, чтобы их обращённые друг к другу стороны были заряжены разноимённо. Это позволяет веществу пребывать в наиболее устойчивом состоянии. Соответственно между разноимёнными зарядами так же возникают силы притяжения.

На малых расстояниях ($r < r_0$) между молекулами действуют силы отталкивания. Это является просто выражением того факта, что молекула занимает некоторую область пространства и препятствует другим проникать в эту область. Эти силы обнаруживаются в очень малой области, порядка размеров молекулы $d \approx (10^{-10} \div 10^{-9})$ м.



Взаимодействие между молекулами можно описать, используя функцию потенциальной энергии $E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}(r)$, зависящую от расстояния r между центрами, сблизившихся частиц.



Характер изменения потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между молекулами показан на рисунке. При $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ – силы отталкивания. При $r = r_0$ силы, действующие между молекулами, уравновешены.

Во многих вопросах теории газов к хорошим результатам приводит следующая аппроксимация кривой потенциальной энергии:

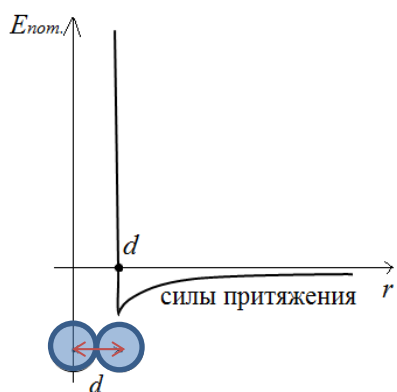
$$E_{\text{пот}} = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6} -$$

потенциал Леннарда-Джонса.

Постоянные a_1 и a_2 подбираются экспериментально из требования наилучшей аппроксимации для реальной кривой, описывающей взаимодействие между конкретными атомами. Первое слагаемое потенциала соответствует силам отталкивания, второе – силам притяжения Ван-дер-Ваальса.

В таком виде учёт взаимодействия между молекулами при описании реальных процессов представляет некоторую сложность, поэтому на практике, когда не нужна особенная точность, используют ещё более простую зависимость.

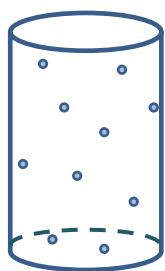
Её вид учитывает все обсуждённые выше идеи:



✚ центры взаимодействующих частиц не могут сблизиться на расстояния меньше диаметра молекулы, т.е. $r \geq d$. Такое предположение аналогично тому, что мы бы считали, что имеем дело со взаимодействующими твёрдыми шарами. Только твёрдые тела не могут сблизиться на сколь угодно малые расстояния между собой. Поэтому, описываемая кривая называется кривой *модели твёрдых шаров*.

✚ между взаимодействующими частицами на расстояниях $r > d$ действуют силы притяжения.

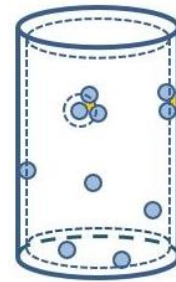
Вводя поправки в уравнение состояния идеального газа, учитывающие взаимодействие между молекулами, можно получить новое уравнение, описывающее поведение реальных газов лучше, чем уравнение Менделеева-Клапейрона – уравнение Ван-дер-Ваальса, выведенное в 1873 году голландским физиком Йоханнесом Дидериком Ван дер Ваальсом.



Представим себе газ, в количестве $\nu = 1$ моль и находящийся в баллоне объёмом V_m , равном объёму моля газа. Если мы по-прежнему для описания газа, используем модель идеального газа, то уравнение состояния в этом случае такое же как раньше: $PV_m = RT$. Частицы газа в этом случае – материальные точки, следовательно, наш газ занимает весь предоставленный ему объём V_m . P – давление газа как результат соударения частиц со стенкой баллона:

$$P = \frac{F_{\perp}}{\Delta S} \quad (\S 21).$$

В модели твёрдых шаров, приведённой выше, молекула газа имеет конечный размер и занимает в пространстве некоторый объём $\sim \frac{\pi d^3}{6}$. Следовательно, теперь газу доступен не весь объём баллона, а лишь его часть $(V_M - b)$. Поправка b учитывает, что молекула газа – твёрдый шарик может двигаться не по всему объёму, для неё есть «запрещённые» области – пространство баллона, занятое другими молекулами. Дело обстоит так, как если бы идеальному газу предоставили баллон меньшего объёма. Численно поправка b равна нескольким суммарным объёмам молекул, содержащимся в моле нашего газа. Таким образом, мы учли наличие сил отталкивания между молекулами.



Из-за взаимного притяжения молекул друг к другу наш газ оказывается сжатым большим давлением, чем аналогичный идеальный газ, давление которого обусловлено только взаимодействием со стенками баллона, $P + P_i$. Здесь P_i – внутреннее или молекулярное давление – средняя сила, отнесённая к единице площади баллона, с которой молекулы пристеночного слоя газа втягиваются внутрь газа. Это втягивание обусловлено силами притяжения, действующими на молекулы пристеночного слоя со стороны других молекул газа. Как и в §21, где давление идеального газа было пропорционально средней силе нормального давления $P \sim \langle F_x \rangle$, наше внутреннее давление тоже можно представить в виде $P_i \sim \langle N_{\text{сл}} \cdot F \rangle$, где $N_{\text{сл}}$ – число молекул газа в пристеночном слое, отнесённое к единице площади баллона, F – суммарная сила, действующая на одну молекулу пристеночного слоя. Можно также написать $P_i \sim \langle N_{\text{сл}} \rangle \cdot \langle F \rangle$, т.к. $N_{\text{сл}}$ и F несвязанные величины. Количество молекул в пристеночном слое $\langle N_{\text{сл}} \rangle$ пропорционально концентрации молекул газа: $\langle N_{\text{сл}} \rangle \sim n$. Средняя сила $\langle F \rangle$, действующая на молекулу пристеночного слоя, зависит от количества молекул газа вблизи нее и также пропорциональна их концентрации $\langle F \rangle \sim n$. Следовательно, внутреннее давление $P_i \sim n^2$ или обратно пропорционально квадрату объёма моля нашего газа. Если a – постоянная, связанная с нашим газом, то внутреннее давление можно представить в виде $P_i = \frac{a}{V_M^2}$.

Таким образом, с учётом рассмотренных поправок, учитывающих силы притяжения и отталкивания, у нас получится следующее уравнение:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$

– уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа. Газы, точно подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, называются *газами Ван-дер-Ваальса*. Ясно, что они в определённой степени тоже являются идеализациями, только более точными, чем идеальные газы.

Нетрудно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества молей газа ν . Если газ занимает объём V , то объём одного моля (молярный объём) будет равен $V_M = \frac{V}{\nu}$:

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT$$

После умножения на ν :

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT$$

уравнение газа Ван-дер-Ваальса, так же это уравнение является уравнением состояния поскольку объединяет три макропараметра, описывающих макросостояние газа.

При исследованиях многочисленных физических и химических процессов, а также для изучения свойств вещества и излучения необходимо применение более точных моделей систем многих частиц чем модели идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Современный подход к этому вопросу заключается в накоплении экспериментальных данных о состоянии веществ в широкой области фазовой диаграммы: от кристаллических состояний до жидкостей, и даже до газа и плазменных состояний. Сегодня можно узнавать свойства вещества при сжатии до давлений в несколько миллиардов атмосфер ($\sim 10^9$ атм), это очень высокие экстремальные состояния вещества. Широкодиапазонные уравнения состояния – от кристалла до жидкости, до плазмы и так далее – строятся в виде неких аппроксимационных зависимостей, которые основаны на теоретических формулах и экспериментальных данных о значениях давления, температуры, удельного объёма вещества (плотности) и т.п, отражающих переход от одной типичной области фазовой диаграммы к другой.

С помощью таких широкодиапазонных уравнений состояния на практике оказывается возможным решить очень большое количество интересных задач. Мы можем применять такие уравнения состояния для проведения экспертных оценок. Например, давление в центре Земли $3.5 \cdot 10^6$ атм – много это или мало? Или задачи космического масштаба. Сегодня на космической орбите достаточно большое количество космических объектов как искусственной природы, так и естественной. Встречный удар алюминиевых частиц при скорости 8 км/с (первая космическая скорость) с некоторым объектом как раз приведет к

тому, что будут производиться давления ударного сжатия около $3.5 \cdot 10^6$ атмосфер. Вещество в таких условиях не только расплавится, но даже испарится. Поэтому представляется важным узнать, что произойдет, например, в космической станции, если случится удар микрометеорита, к каким последствиям может привести его взаимодействие с оболочкой станции. Другой пример – падающие на Землю метеориты. Удар космического объекта о нашу планету так же может привести к самым катастрофическим последствиям. Для того чтобы прогнозировать подобные последствия, мы не можем проводить натурные эксперименты, мы можем только промоделировать и в результате моделирования сказать, какие метеориты представляют собой наибольшую опасность, и придумать способы борьбы с этими метеоритами.

Еще одно применение уравнения состояния для широкого диапазона давлений и температур – это конструирование различных мощных энергетических устройств, таких как, например, устройство для инерциального термоядерного синтеза.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия системы многих частиц U , понятие которой было введено в §16 – это энергия, связанная со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}^{\text{взаим}}.$$

Для модели идеального газа, которая не учитывает взаимодействие частиц, внутренняя энергия была представлена только как сумма кинетических энергий частиц системы:

$$U_{\text{иг}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum_{i=1}^N E_{\text{кин}i}.$$

Ввиду теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы кинетическая энергия теплового движения однозначно определяется температурой газа и не зависит от объёма, поэтому для идеального газа было получено простое выражение для внутренней энергии:

$$U_{\text{иг}} = \frac{i}{2} \nu RT = \nu c_V T = f(T).$$

Суммарная кинетическая энергия частиц газа Ван-дер-Ваальса также определяется только всевозможными движениями частиц газа, а также движениями частиц, составляющих сложные частицы, поэтому может быть выражена аналогично: $E_{\text{кин}} = \nu c_V T$.

Если пользоваться моделью твёрдых шаров, то силам отталкивания не будет соответствовать никакая потенциальная энергия, и вся потенциальная энергия взаимодействия частиц газа Ван-дер-Ваальса будет обусловлена только силами притяжения между молекулами. Её можно выразить макроскопически, т.к. силы притяжения между молекулами сводятся к появлению внутреннего или молекулярного давления P_i . Мы показали, что для одного моля газа Ван-дер-Ваальса $P_i = \frac{a}{V_M^2}$.

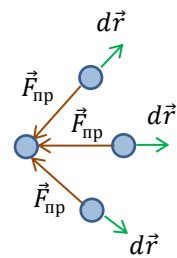
Как было сказано в §9 изменение потенциальной энергии молекулы равно:

$$\Delta E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}(\vec{r}) - E_{\text{пот}}(\vec{r}_0) = -A_{\text{кон}} = - \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \delta A.$$

Силы притяжения, действующие между молекулами, – центральные силы, а следовательно, и консервативные. Молекулы, находящиеся на больших расстояниях друг от друга между собой не взаимодействуют, поэтому $r_0 \rightarrow \infty$, $E_{\text{пот}}(\infty) = 0$:

$$E_{\text{пот}}(\vec{r}) = - \int_{\infty}^{\vec{r}} \delta A = \int_{\vec{r}}^{\infty} \delta A.$$

Нам, однако, не придется считать потенциальную энергию отдельных частиц, так как мы можем сразу связать изменение их суммарной потенциальной энергии с макроскопической работой. Бесконечно малая (элементарная) работа сил притяжения в термодинамике может быть представлена как произведение давления на бесконечно малое изменение объёма газа: $\delta A = -P_i \cdot dV$. Знак «-» обусловлен тем, что при расширении газа Ван-дер-Ваальса, силы притяжения будут совершать отрицательную работу.



$$\begin{aligned} E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} &= - \int_{V_M}^{\infty} P_i \cdot dV = - \int_{V_M}^{\infty} \frac{a}{V_M^2} \cdot dV = \\ &= -a \int_{V_M}^{\infty} \frac{dV}{V_M^2} = -a \left(-\frac{1}{V_M} \right) \Big|_{V_M}^{\infty} = -a \left(0 + \frac{1}{V_M} \right) = -\frac{a}{V_M}. \end{aligned}$$

Внутренняя энергия моля газа Ван-дер-Ваальса равна:

$$U_M = c_V T - \frac{a}{V_M}.$$

Если газ расширяется в пустоту без теплообмена с окружающими телами, то $A = 0$, $Q = 0$, и согласно первому началу термодинамики в этом процессе $\Delta U = 0$, $U = \text{const}$. Значит, с ростом объёма слагаемое $\frac{a}{V_m}$ станет уменьшаться, соответственно, первое слагаемое $c_V T$ тоже будет уменьшаться. Газ Ван-дер-Ваальса станет охлаждаться, в отличие от идеального газа, который в таком процессе не изменил бы свою температуру.